



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09040490 A**(43) Date of publication of application: **10 . 02 . 97**

(51) Int. Cl.

**C30B 25/14
C30B 29/38
// H01L 33/00**(21) Application number: **07191492**(22) Date of filing: **27 . 07 . 95**(71) Applicant: **HITACHI CABLE LTD**(72) Inventor: **NAKAZONO RYUICHI
SAKAGUCHI HARUNORI
UNNO TSUNEHIRO
KUMA SHOJI****(54) PRODUCTION OF GALLIUM NITRIDE CRYSTAL****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To greatly enhance the activation of a p-type impurity by growth process alone by incorporating an annealing treatment for p-type activation under specific conditions into the growth process of a gallium nitride crystal at the time of producing this crystal by an org. metal vapor growth method.

SOLUTION: The gallium nitride crystal having a p-n

junction is produced by the vapor growth method using the org. metal and ammonia which are the raw materials for the gallium nitride crystal. At this time, only the gaseous nitrogen is used or a gaseous mixture composed of the gaseous nitrogen and gaseous hydrogen having the ratio of the gaseous nitrogen at 70 to <100% is used as the atmosphere in the temp. region of $\leq 1000^{\circ}\text{C}$ in the cooling process after the film formation of the gallium nitride crystal is executed in a gaseous hydrogen atmosphere.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40490

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 25/14			C 3 0 B 25/14	
29/38		7202-4G	29/38	D
// H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-191492

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 中国 隆一

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72) 発明者 坂口 春典

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72) 発明者 海野 恒弘

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(74) 代理人 弁理士 松本 孝

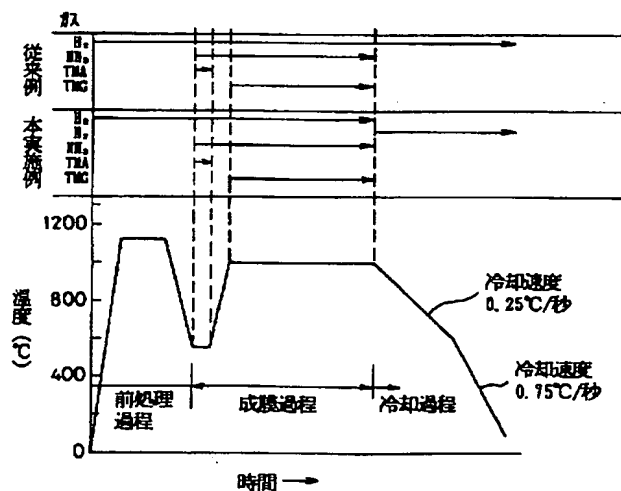
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成長プロセス終了後にアニールしなくてもp型不純物の活性化を可能とする。

【解決手段】 水素ガス雰囲気化でNH₃とTMAまたはTMGによりサファイア基板上にAlNまたはGaNのバッファ層を設け、その上にNH₃とTMGによりpn接合をもつGaNのエピタキシャル成長を行なう。pn接合を形成するためのドーパント不純物には、n型としてはSiH₄を、p型にはCp₂Mgを用いる。GaN結晶の成膜を水素ガス雰囲気で行なった後の冷却過程で、1000℃以下の温度域における雰囲気中に窒素ガスのみか、あるいは窒素ガスの割合が70%~100%未満の窒素ガスと水素ガスの混合ガスを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化ガリウム結晶の原料となる有機金属及びアンモニアを用いた気相成長法によってpn接合をもつ窒化ガリウム結晶を製造する方法において、窒化ガリウムの成膜を水素ガス雰囲気において行なった後の冷却過程の内、1000℃以下の温度域における雰囲気として窒素ガスのみを使用することを特徴とする窒化ガリウム結晶の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法において、上記窒素ガスのみを使用することに代えて、窒素ガスの割合が70%～100%未満である窒素ガスと水素ガスからなる混合ガスを使用することを特徴とする窒化ガリウム結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化ガリウム結晶の製造方法に係り、特にp型不純物を活性化するための熱処理方法を改善したものに関する。

【0002】

【従来の技術】低消費電力で長寿命な発光素子である発光ダイオードは、インジケータランプ、警告表示、公告表示などに広く用いられている。現在、実用化されている発光ダイオードの発光色は、赤色、橙色、黄色、緑色である。赤・緑・青の光の三原色のうち、青色だけが実用化されていない。青色発光ダイオードが実用化できればフルカラー表示が可能となり、情報表示を多彩に行なうことができる。

【0003】青色を発光させるためには、広い禁制帯幅をもつ半導体結晶が必要であり、そのため、窒化ガリウム(GaN)、SiC、ZnSe等の広い禁制帯幅の半導体結晶について開発が進められている。なかでも、GaNは直接遷移型であるため、高い発光効率が期待されている。

【0004】発光ダイオード用GaNエピタキシャルウェハの構造は、基板にサファイアを、その上に窒化アルミニウム(AlN)やGaNのバッファ層を設け、さらにその上に、n型GaN、p型GaNのエピタキシャル層を成長させた構造となっている。

【0005】これらのエピタキシャル層の成長には、水素ガスをキャリアガスとして、有機金属ガスであるトリメチルガリウム(TMg)、トリメチルアルミニウム(TMA)、及びアンモニア(NH₃)ガスを用いて行なう。ドーパントには、n型としてはシラン(SiH₄)をp型にはビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)を用いる。成長過程、冷却過程とも水素雰囲気で行なわれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したGaNの成長方法において、p型不純物を十分にドーピングしてGaN結晶の成長を行なっても、成長後の結晶には、p型キャリ

アは非常に少なく、結晶は高抵抗を示す。これはp型不純物の活性化が低いためである。

【0007】発光ダイオードが高輝度で発光するためには電子と正孔が必要であり、正孔はp型不純物が活性化してできる。p型不純物の活性化が低いと輝度が低くなってしまふ。

【0008】p型不純物を活性化させるために、従来は、成長過程、冷却過程を経て結晶を成長した後、成長装置から結晶を取り出し、電子線照射や窒素雰囲気でのアニール処理工程が行なわれている。すなわち、成長プロセス以外にp型不純物を活性化させるためだけの別工程を必要としていた。なお、ここで、成長プロセスとは、成膜過程後の冷却過程までも含めた工程をいう。

【0009】本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消し、成長プロセスだけでp型不純物の活性化を大幅に高めることができる新規なGaN結晶の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のGaN結晶の製造方法は、GaN結晶の原料となる有機金属及びアンモニアを用いた気相成長法によってpn接合をもつGaN結晶を製造する方法において、GaN結晶の成膜を水素ガス雰囲気において行なった後の冷却過程の内、1000℃以下の温度域における雰囲気として窒素ガスのみを使用するようにしたものである。

【0011】この場合、窒素ガスのみとせず、窒素ガスと水素ガスからなる混合ガスとしてもよく、そのとき窒素ガスの割合は70%～100%未満である。

【0012】GaN結晶の成長プロセスは、前処理過程、成膜過程、冷却過程の3つの過程を備える。前処理過程は表面処理などを行ない、成膜過程はバッファ層やGaN層をエピタキシャル成長させる。冷却過程は、GaN層の成膜に必要な高温の成長温度から降温するためにエピタキシャルウェハを冷却する。

【0013】GaN結晶の成長を行なうためにサファイア基板を用いる。また、本発明に用いる有機金属は、TMG、TMAなどの有機金属ガスである。水素ガス雰囲気下でNH₃とTMAまたはTMGによりサファイア基板上にAlNまたはGaNのバッファ層を設け、その上にNH₃とTMGによりGaNの成長を行なう。

【0014】pn接合を形成するためのドーパントには、n型としてはSiH₄を、p型にはCp₂Mgを用いる。成膜過程は水素雰囲気で行なわれるが、冷却過程は窒素ガスのみか、または窒素と水素との混合ガス雰囲気とする。これにより、p型不純物の活性化が大幅に高められる。

【0015】エピタキシャル成長は、有機金属気相成長法(MOVPE法)で行なうことができる。その場合、縦型炉を使用することもできるが、横型炉を使用することが好ましい。

【0016】Ga₂N結晶の成長を水素キャリアにおいて行なった後の冷却過程において、雰囲気として窒素ガスを使用するのは、結晶の温度が1000℃以下の温度になってからとする。1000℃以上の状態では、水素ガスとアンモニアガスを用いる。これは、1000℃以上の状態では、雰囲気が窒素ガスだけでは、Ga₂N結晶からの窒素解離が起きるからである。

【0017】成膜後の結晶冷却過程において、雰囲気ガスとして水素ガスではなく、窒素ガスまたは水素との混合ガス（窒素雰囲気等）を使用すると、従来、p型不純物の活性化のために、成長プロセスとは別工程で行っていた窒素雰囲気下でのアニールと同じ条件が形成される。すなわち、Ga₂N結晶を窒素雰囲気等で冷却熱処理すると、解離されないまま結晶中に取り込まれてp型不純物と結びつき、p型不純物の活性化を抑え込んでいた結晶原料原子の結びつきが解かれて、結晶中にドーブしたp型不純物原子の活性化あるいはp型不純物原子への分解が促進される。その結果、p型不純物の活性化が向上する。

【0018】このように本発明によれば、Ga₂N結晶の成長プロセス中にp型活性化のためのアニール処理を組み込んでしまうので、結晶製造工程の簡素化が図れる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明のGa₂N結晶の製造方法の実施例を説明するが、ここでは次の3つの特性比較に基づいて説明していく。

【0020】(1) p型不純物をドーブしたGa₂Nのエピタキシャル成長を行ない、従来技術で処理した従来例の結晶と、本発明方法で処理した実施例の結晶との特性比較をウェハレベルで行なった。また、水素ガスに代えて窒素ガスをキャリアガスとして成長させた比較例の結晶についての特性も併せて評価した。

【0021】(2) pn接合を有するGa₂N結晶のエピタキシャル成長を行ない、従来技術で処理した従来例の結晶と、本発明方法で処理した実施例の結晶とのそれぞれから発光ダイオードを作製し、ダイオードレベルの特性比較を行なった。

【0022】(3) 冷却過程の雰囲気ガスを、窒素のみとせずに、窒素と水素の混合ガスとし、その割合を変えて処理した結晶の特性比較をウェハレベルで行なった。

【0023】（ウェハレベルの特性比較）エピタキシャル成長は、有機金属気相成長法（MOVPE法）で行なった。横型炉を使用し、成長圧力は 1.3×10^4 Paで行なった。基板には表面を鏡面仕上げしたサファイア基板を用いた。

【0024】図1に示すように、冷却過程の前までは従来例、本実施例とも条件は同じである。成長は、まず、流量10 l/minの水素雰囲気下で1125℃でサファイア基板を20分間保持し、表面処理を行なった（前処理過程）。

【0025】次に、550℃に降温させた後、25 μmol/minのTMA、5 l/minのNH₃、および5 l/minの水素を3分間流し、AlNのバッファ層を成長させた（バッファ層成膜過程）。

【0026】そして、次に、1000℃に昇温し、80 μmol/minのTMG、5 l/minのNH₃、2 nmol/minのCp₂Mg、および5 l/minの水素を20分間流し、p型Ga₂N層を成長させた。Ga₂N層は約1 μm成長した（Ga₂N層成膜過程）。

【0027】ここで、成膜後の冷却過程では、水素雰囲気のままで冷却する従来技術による従来例の方法と、窒素雰囲気下で冷却する本発明による実施例の方法とで、それぞれ別個に処理し、両者の特性比較を行なった。両者の成長プログラムは図1に示す。

【0028】まず、従来例の方法で冷却した。この冷却過程では、1000℃での成長終了後、直ちに雰囲気ガスを10 l/minの水素だけにしてから冷却を開始し、100℃まで冷却した。冷却速度は1000℃から600℃までは0.25℃/秒で、600℃から100℃までは0.75℃/秒で行なった。

【0029】次に、本実施例の方法で冷却した。この冷却過程では、1000℃での成長終了後、直ちに雰囲気ガスを10 l/minの窒素だけにしてから冷却を開始し、100℃まで冷却した。冷却速度は、従来例と同じく、1000℃から600℃までは0.25℃/秒で、600℃から100℃までは0.75℃/秒で行なった。

【0030】この2つの結晶の比抵抗をvan der Pauw法により測定した。その結果を図2に示す。従来例による結晶では $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高比抵抗を示し、成長プロセスのみではp型不純物の活性化が非常に低いことがわかった。一方、本実施例による結晶では成長プロセスのみでも $30 \Omega \cdot \text{cm}$ の低比抵抗を示し、p型不純物の活性化が高いことがわかった。

【0031】次に、成膜および冷却をすべて、窒素ガスをキャリアガスとして成長させた比較例により成長させたところ、結晶表面はくもり、結晶は異常成長していた。したがって、窒素ガスのみでの成長は適さないことがわかった。

【0032】（発光ダイオードレベルの特性比較）次に、図3に示した青色発光ダイオードチップを作製し、発光出力を比較した。結晶成長は上記したMOVPE法を用いて同様に行なった。すなわち、サファイア基板1上に、AlNバッファ層2を成長した後、n型不純物をドーブして層厚2.5 μm、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のn型Ga₂N層3を成長させ、その上に前述したのと同条件のCp₂Mgをドーブしたp型Ga₂N層4を1 μm成膜させた。

【0033】n型Ga₂N層3はドーブ不純物としてSiH₄を用いた。1 ppm濃度で10 cc/min流し

た。このときのTMG、 NH_3 、水素の条件は、 Cp_2Mg をドーブしたp型Ga N 層4の場合と同じである。

【0034】ここで、成膜後の冷却では、水素雰囲気のまま冷却する従来例の方法と、窒素雰囲気冷却する本発明による実施例の方法とで、それぞれ別個に処理してGa N エピタキシャルウェハを得た。

【0035】両ウェハに所定のプロセス（エッチング等）を施し、電極5を取り付けて図3の発光ダイオードチップを製作した。

【0036】製作した各チップに電流を20mA流し、発光出力を測定した。従来例の方法で冷却したウェハから製作した発光ダイオードチップの発光出力は25 μW であったが、本実施例の方法で冷却したウェハから製作した発光ダイオードチップの発光出力は200 μW と8倍高い値であった。本実施例で作製した結晶の方が高い発光出力が得られることが確かめられた。

【0037】（窒素と水素の割合を変えたときのウェハレベルの特性比較）上記の実施例においては、冷却過程の雰囲気ガスが窒素のみの場合で、p型不純物の活性化が高くなることが確かめられた。次に冷却過程の雰囲気ガスが窒素と水素の混合ガスの場合について調べてみよう。

【0038】p型不純物をドーブしたGa N 層のエピタキシャル成長を行ない、冷却過程を窒素と水素の混合ガスで行なった。そして、結晶の特性評価をした。成長方法は、ウェハレベルでの実施例と同様である。冷却過程の冷却速度も同様とした。冷却過程の窒素と水素の混合ガスの流量は全体で10l/minとした。そして、窒素と水素の割合を変えて冷却し、結晶の比抵抗を調べた。図4にその結果を示す。

【0039】窒素の割合が70%から100%の場合、比抵抗が30 $\Omega\cdot\text{cm}$ から60 $\Omega\cdot\text{cm}$ となったが、窒素の

割合が70%より低い場合には10⁶ $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高抵抗を示した。これよりp型不純物を活性化させる上で、成長後の冷却過程で、雰囲気ガスとして窒素の割合が70%から100%の窒素と水素の混合ガスで効果があることがわかった。

【0040】

【発明の効果】

(1) 請求項1に記載の発明によれば、冷却過程を窒素ガス雰囲気で行なうようにしたので、1回の成長プロセスでGa N 結晶にドーブしたp型不純物の活性化を高めることができ、成長プロセスとは別に活性化の工程を設ける必要がない。その結果、工程の簡素化が図れてGa N 結晶を安価に製造することができる。

【0041】(2) 請求項2に記載の発明によれば、特定割合の窒素ガスと水素ガスの混合ガスによっても(1)と同様の効果を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例と従来例の冷却過程を含む成長プロセスの温度、ガス流量のプログラム図。

【図2】本実施例と従来例の方法から得た結晶の比抵抗を示す比較図。

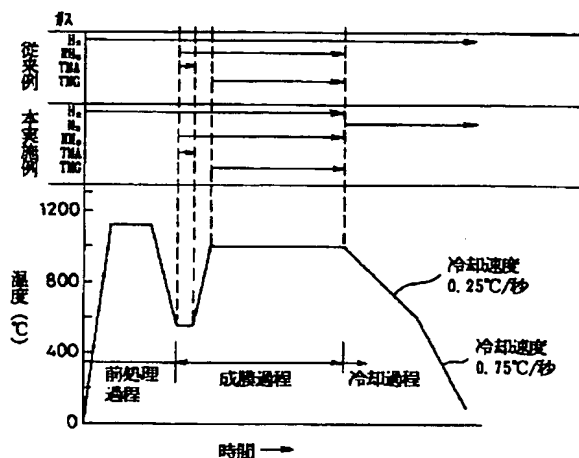
【図3】本実施例と従来例の発光ダイオードの発光出力特性を比較するために製作した発光ダイオードチップの断面図。

【図4】本発明の他の実施例での冷却過程における混合ガスの窒素の割合と結晶の比抵抗の関係を示す図。

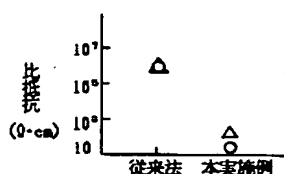
【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 Al N バッファ層
- 3 n型Ga N 層
- 4 p型Ga N 層
- 5 電極

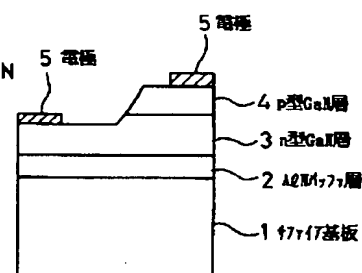
【図1】



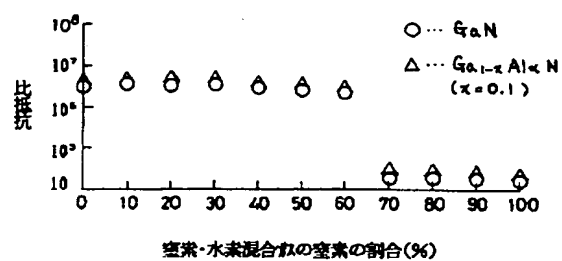
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 隈 彰二

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内